

Висновки. На підставі теоретико-експериментальних даних можна зробити висновок про те, що процес вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП узгоджується з припущенням про те, що цей процес дуже близький до процесів ідеального змішання. Це приводить до однозначного висновку про дифузійний характер досліджуваного процесу.

У результаті вивчення кінетики вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП встановлено, що на початковому етапі процес дійсно протікає в змішаному дифузійно-кінетичному режимі, а потім має тенденцію до переходу в дифузійну область. Математична модель процесу вищолочення, якій лімітується зовнішньою дифузією, задовільно описує кінетику екстракції сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП.

Список літератури: 1. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с. 2. Попов Н.С., Казаков В.В., Роменский А.В., Попик И.В. Восстановление каталитической активности отработанных катализаторов “серебро на пемзе” // Укркатализ – II: II Украинская научно-техническая конференция по катализу. Северодонецк, 2000. – Северодонецк, 2000. – С. 32 – 34. 3. Бутенко А.М., Савенков А.С., Лисогор О.С., Кряжева М.В. Хімічна регенерація срібного каталізатора окиснення метанолу в метаналь // Хімічна промисловість України, 2001. – № 1. – С. 41 – 45. 4. Романков П.Г., Курочкина М.И. Общие основы химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 504 с. 5. Демидов А.И., Красовицкая О.А. Кинетика выщелачивания соединений никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторов в аммиачных растворах. // ЖПХ. – 2001. – № 74, Вып. 5. – С. 717 – 721. 6. Буланов В.Я., Н.А., Залазинский Г.Г., Волкова П.И. Гидрометаллургия железных порошков. – М.: Наука, 1984. – 219 с.

Поступила в редколлегию 15.04.08

УДК 666.946.1:666.9.015.66

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, **В.В. ДЕЙНЕКА**,
Н.С. ЦАПКО, аспирант, НТУ «ХП»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЕЦІАЛЬНОГО БАРІЄВОГО ЦЕМЕНТУ

У статті наведені результати досліджень впливу добавок неорганічного походження на фізико-механічні властивості спеціального барійвмісного цементу. Підібрано ефективну комплексну добавку, що уповільнює термін тужавіння і сприяє зміцненню цементного каменя на ранніх термінах його тверднення.

The results of researches of inorganic additions influence on the physical and mechanical properties of special barium-containing cement are given. The effective complex addition which retards the initial set and improves the compressive strength of cement in early setting time is selected.

Конструкційні матеріали, що використовуються для захисту від радіації, неоднаково взаємодіють з жорстким електромагнітним випромінюванням, і тому мають різну стійкість проти його дії. Серед таких матеріалів треба відзначити бетони на залізородних заповнювачах, серпентинітовий та барійсерпентинітовий цемент. Ці речовини мають перевагу перед звичайним бетоном на портландцементі (який нестійкий до дії радіації при підвищених температурах), але вони не забезпечують ефективного захисту від іонізуючих випромінювань. Тому задача отримання нового в'язучого, яке здатне витримувати одночасну дію радіоактивного випромінювання та високих температур, є цілком актуальною. Таким в'язучим матеріалом є залізовміщуючий силікатний барієвоалюмінатний цемент (BASF-цемент), який має високий масовий коефіцієнт поглинання іонізуючих випромінювань, високу міцність (що робить його придатним для будування габаритних конструкцій) та високу жаростійкість. Недоліком вказаного цементу є дуже швидке тужавіння, що перешкоджає широкому застосуванню цього матеріалу у спеціальному будівництві. Тому актуальною є задача уповільнення терміну тужавіння вказаного цементу, що може бути досягнуто шляхом підбору ефективних добавок-уповільнювачів тужавіння.

Внаслідок проведених попередніх досліджень [1] була встановлена придатність чотирикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для одержання барійвміщуючих в'язучих спеціального призначення та розроблено склади нових захисних цементів на основі її перерізів. На наш погляд, у системі для отримання захисних цементів найбільший інтерес викликає потрібний переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, оскільки він містить сполуки, що характеризуються гідравлічною активністю та високими захисними властивостями. Визначено оптимальний склад цементу, на основі обраного перерізу: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - 40$ мас. %; $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - 45$ мас. %; $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - 15$ мас. %.

На Харківському дослідному цементному заводі був здійснений випуск експериментальної партії залізовміщуючого барієвоалюмінатного цементу оптимального складу. В якості вихідної сировини використовувалися вуглекислий барій технічний, пиритні недогарки, глинозем технічний марки Г-ОО та Нововодолазький пісок. Помел сировинної суміші здійснювався за "вологим" способом у кульовому млині періодичної дії об'ємом 100 л. Після поме-

лу суміш висушувалася при температурі 100 – 110 °С, а потім гранулювалася. Гранули випалювалися в обертовій печі ($d = 0.8$ м, $h = 9$ м) при температурі 1300 – 1350 °С з витримкою в зоні спікання 1 год. Одержаний клінкер подрібнювався у кульовому млині до повного проходження крізь сито № 008. Основні властивості експериментальної партії BASF-цементу виготовленого за умов Харківського дослідного цементного заводу наведено у табл. 1.

Здійснена за методикою [2] оцінка температур та складів евтектик потрійного перерізу $BaAl_2O_4 - Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4$ виявила, що усі склади перерізу придатні для отримання жаростійких в'язучих. Температура потрійної евтектики дорівнює 1651 К, склад евтектики, мол. %: $BaAl_2O_4 - 14,7$; $Ba_2Fe_2O_5 - 79,5$; $Ba_2SiO_4 - 5,8$.

З метою оцінки захисних властивостей цементу оптимального складу згідно з методикою [3] було розраховано коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання, який дорівнює $255 \text{ см}^2/\text{г}$, що майже в 2,5 рази перевищує відповідний показник для звичайного портландцементу.

Таблиця 1

Фізико – механічні властивості експериментальної партії цементу

Тип печі		Обертова
Температура випалу, °С		1300 – 1350
Ізотермічна витримка, год		1
В/Ц		0,15
Термін тужавіння, хв.	початок	9
	кінець	12
Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб:		
1		30,7
3		46,0
7		58,9
28		64,0

Таким чином, одержаний BASF-цемент за комплексом своїх експлуатаційних властивостей може використовуватися як ефективний захисний матеріал, стійкий за умов тривалої одночасної дії підвищених температур та іонізуючих випромінювань. Однак, як свідчать отримані результати, розроблений цемент характеризується надто швидким терміном тужавіння, що помітно ускладнює умови його застосування. На наш погляд, проблема уповільнення процесу тужавіння BASF-цементу може бути вирішена за рахунок використання добавок–уповільнювачів тужавіння.

Проведений аналітичний огляд літератури виявив, що одними з найбільш ефективних, розповсюджених та доступних уповільнювачів тужавіння в'язучих матеріалів є борати та фосфати лужних та лужноземельних елементів [4]. Слід зауважити, що не тільки борати лужних металів, але й сама борна кислота є одним з уповільнювачів, що найчастіше застосовуються [5]. Ця речовина може також входити до складу комплексних добавок [6]. Окрім боратів та фосфатів лужних та лужноземельних металів відомі інші доступні та розповсюджені уповільнювачі тужавіння. Проте добавки, які ефективно впливають на портландцемент (уповільнюють його тужавіння), можуть зовсім не діяти на барієві цементи. Наприклад, такий традиційний уповільнювач тужавіння, як гіпс, не впливає помітно на процеси гідратації залізовміщуючого алюмобарієвого цементу.

Беручи до уваги викладене вище, для нашого дослідження в якості добавок–уповільнювачів були обрані фосфат– та боратвміщуючі добавки.

У якості фосфатвміщуючих добавок нами використовувалися Na_3PO_4 та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Результати дослідження впливу фосфату натрію на термін тужавіння BASF – цементу наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Дослідження впливу Na_3PO_4 на термін тужавіння BASF – цементу

Вміст Na_3PO_4 , мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,011*	1 – 18	1 – 26
0,022*	2 – 06	2 – 13
0,022	1 – 40	1 – 53
0,043*	1 – 17	1 – 27
0,043	1 – 08	1 – 18
0,5*	1 – 10	1 – 24
1*	0 – 12	0 – 20

*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Аналіз способу введення добавки у цементне тісто показує, що найбільш ефективно вводити добавку з водою замішування. Таким чином, найкращі показники (початок тужавіння – 2 год. 6 хв.; кінець тужавіння – 2 год. 13 хв.) були отримані при уведенні 0,022 мас. % Na_3PO_4 у воду замішування.

Результати дослідження впливу фосфату кальцію на термін тужавіння BASF – цементу наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Дослідження впливу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на термін тужавіння BASF – цементу

Вміст $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,1*	1 – 13	1 – 29
0,5*	2 – 12	2 – 23
0,6*	1 – 51	2 – 02

*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Встановлено, що найкраще діє $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при уведенні з водою замішування у кількості 0,5 мас. % (початок тужавіння - 2 год. 12 хв.; кінець тужавіння – 2 год. 23 хв.).

Таким чином, виявлено, що добавки Na_3PO_4 та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ здатні ефективно уповільнювати тужавіння BASF–цементу, але їх присутність негативно впливає на показники міцності цементу.

У якості боратвміщуючих добавок були обрані бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) та борна кислота H_3BO_3 . Результати дослідження впливу десятиводного тетраборату натрію (бури) на термін тужавіння BASF–цементу наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Дослідження впливу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ на термін тужавіння BASF- цементу

Вміст $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,10*	0 – 10	0 – 15
0,25*	0 – 25	0 – 35
0,25	0 – 17	0 – 22
0,30*	2 – 00	2 – 15
0,30	0 – 50	1 – 05
0,40*	1 – 41	1 – 52
0,40	0 – 35	0 – 50

*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Найкращі результати (початок тужавіння – 2 год. 00. хв., кінець тужавіння – 2 год. 15 хв.) були отримані при введенні 0,3 мас. % бури у воду замішування, але бура не впливала позитивно на міцність зразків.

Нами були здійснені дослідження впливу борної кислоти, яка є відомим та розповсюдженим уповільнювачем тужавіння, на термін тужавіння BASF – цементу. Результати дослідження наведено у табл. 5.

Дослідження впливу борної кислоти на термін тужавіння BASF – цементу

Вміст H_3BO_3 , мас. %	Термін тужавіння год. – хв.	
	Початок	Кінець
0,10*	0 – 06	0 – 09
0,20*	0 – 20	0 – 27
0,23*	4 – 00	5 – 35
0,25*	1 – 35	1 – 55
0,30*	1 – 20	1 – 40

*Примітка: добавка була введена з водою замішування.

Найкращі результати (початок тужавіння - 4 год. 00 хв., кінець тужавіння – 5 год. 35 хв.) були отримані при вмісті 0,23 мас. % H_3BO_3 (від маси цементу). Добавка вводилася з водою замішування.

Як свідчать отримані нами результати, усі обрані добавки (в тій чи іншій мірі) уповільнюють термін тужавіння BASF – цементу. На наш погляд, це пов'язано з тим, що фосфати та борати лужних і лужноземельних елементів є пасиваторами, що здатні утворювати на поверхні зерен цементу важкорозчинні плівки, які гальмують його гідратацію.

У якості оптимальної добавки нами була обрана борна кислота, яка істотно уповільнює тужавіння BASF–цементу. Окрім того, присутність боратів у захисних в'язучих підвищує їх стійкість проти дії нейтронного випромінювання. Тому подальші випробування здійснювалися на зразках, що містили 0,23 мас. % H_3BO_3 .

Оскільки механічна міцність є одним з найважливіших показників цементу, нами були проведені дослідження впливу оптимальної добавки на міцність BASF – цементу, а саме, впливу способу введення добавки. Встановлено, що введення 0,23 мас. % оптимальної добавки з водою замішування або в клінкер цементу при його помелі призводить до незначного зниження його міцності після 28 діб тверднення (близько 4,5 %). Але на нашу думку, слід вводити добавку з водою замішування, оскільки такий спосіб краще уповільнює тужавіння та позитивно впливає на технологічні властивості цементу. Для того, щоб збільшити міцність цементного каменя на початку тверднення (і таким чином покращити експлуатаційні характеристики цементу), ми разом з добавкою вводили барит у кількості від 1 до 5 мас. %, який відіграв роль центру кристалізації. Найкращі результати були отримані під час використання комплексної добавки, яка містить 0,23 мас. % H_3BO_3 та 3 мас. %

BaSO₄ (R_{ст} = 76,8 МПа). Збільшення або зменшення кількості BaSO₄ негативно впливає на міцність цементу.

Таким чином, внаслідок проведених досліджень підібрано ефективну комплексну добавку, що уповільнює термін тужавіння BASF-цементу та підвищує його механічну міцність. Розроблений матеріал може бути основою для зведення спеціальних бетонних конструкцій, призначених для роботи за умов одночасної дії радіації та підвищених температур.

Список літератури: 1. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. – 280 с. 2. Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с. 3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1961. – 604 с. 4. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 305 с. 5. Czamarska Danuta, Witkowski Piotr. Wplyw H₃BO₃ na szybkość wydzielania ciepła w procsie hydratacji cementu // Cement-Wapno-Gips. – 1991. – Vol. 44, №3. – Р. 61 – 65. 6. Петровская Н.И., Федунь Б.В. Регулирование структурообразования безгипсового портландцемента с помощью борсодержащих добавок // Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1989. – № 231. – С.91 – 92.

Поступила в редколлегию 10.04.08

УДК 546.214:66.094.3+544.47:546.3

В.В. БОНДАР, М.Ф. ТЮПАЛО, докт. хім. наук,

І.І. ЗАХАРОВ, докт. хім. наук,

В.В. ЗАМАЩІКОВ, докт. техн. наук, Азов-Чорноморська
сільськогосподарська академія, Зерноград, Росія.

ПРО МЕХАНІЗМ КАТАЛІЗУ МЕТАЛАМИ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ ОКИСНЕННЯ ХРОМУ (III) ОЗОНОМ

Вивчено кінетику каталітичного окислювання хрому (III) озоном у присутності аквакомплексів іонів металів змінної валентності, зокрема марганцю, заліза, церію. Методом стаціонарних концентрацій дана оцінка можливості протікання окислювання Cr^{III} в Cr^{VI} за рахунок одноелектронних переходів. Висловлено припущення, що на окремих стадіях каталітичного циклу реалізується двохелектронне окислювання Cr^{III} в Cr у комплексі $(H_2O)_5Cr(OH)Fe(H_2O)_4-OOO^+$.